Данная работа посвящена изучению количественного содержания и состава низкомолекулярных АО в нефтях различной степени осерненности. Интерес к исследованию этих компонентов обусловлен тем, что низкомолекулярные АО концентрируются в дизельных и масляных фракциях, представляющих сырье для каталитической переработки. Охарактеризованы АО нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, который в настоящее время считают основным объектом подготовки запасов нефти в регионе [4].

Экспериментальная часть

Общее содержание АС ($N_{общ.}$) определяли методом сожжения в реакторе Покровского [5], содержание АО ($N_{осн.}$) – методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [6].

Выделение низкомолекулярных АС и их последующее фракционирование по химическому типу осуществляли методом кислотной экстракции [7]. Были получены продукты, содержащие смесь сильных и слабых оснований (K, K_0) и только сильные основания (K_1, K_2). Сильные основания K_0 отличаются от АО K_1 и K_2 более развитым алкильным и/или нафтеновым замещением азаареновых ядер и, как следствие, наибольшей молекулярной массой [8]. В свою очередь сильноосновные соединения K_2 более высокомолекулярны и менее ароматичны по сравнению с сильными основаниями K_1 [7, 8].

Для выделения фракции азаареновых оснований соединения K_1 разделяли с помощью метода двухступенчатой линейной элюционной адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия, модифицированном 3,75 об. % H_2O, с использованием бинарных смесей растворителей [9]. Получали продукт (K_1^A), элюируемый системой с ε^0_{AB}=0,30, в котором содержится большая часть сильных оснований исходного продукта.

Структурно-группововй состав сильных оснований K_1 и K_2 определяли методом масс-спектрометрии. Анализ проводили на масс-спектрометре МХ-1320 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева – 7 град/мин) определяли по полному ионному току, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры [10]. Для расчета структурно-группового состава АО использовали соотношение интенсивностей пиков молекулярных и псевдомолекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [11].

Индивидуальный состав АО K_1^A определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе R10-10C фирмы NERMAG (Франция) с системой сбора и обработки данных Spectral-500. Разделение основных соединений проводилось на кварцевой капиллярной колонке 30,0×0,32 мм с неподвижной фазой SE-54, с гелием в качестве газа-носителя. Масс-спектры измерены при энергии ионизации 70 эВ. Температура ионизационной камеры – 230 °С; время развертки спектра – 0,4 с; диапазон регистрируемых масс – 33–450. Идентификацию АО осуществляли путем сравнения со спектрами, полученными на однотипных фазах [12].

Результаты и их обсуждение

Согласно данным табл. 1, в массиве исследованных нефтей присутствуют малосернистые ($S_{общ.}$=0,10...0,49) и сернистые ($S_{общ.}$=0,50...1,56 мас. %) образцы [13]. Наличие малосернистых и сернистых нефтей (далее I и II типы соответственно) характерно для каждого геологического возраста. Содержание в нефтях общего (от следов до 0,16 мас. %) и основного (от 0,004 до 0,041 % мас.) азота типично для нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири [14].

В табл. 2 приведены средние значения содержания АС в исследованных нефтях. Это связано с тем, что в данной работе на характер распределения и состав АС рассматривалось только влияние возраста вмещающих отложений; роль других геолого-геохимических факторов (тип исходного органического вещества, окислительно-восстановительные условия его накопления, приуроченность залежи к тектонической зоне) не учитывалась.

Как следует из данных табл. 2, среднее содержание $N_{общ.}$ и $N_{осн.}$ в малосернистых нефтях ниже (0,09...0,10 и 0,015...0,020 мас. % соответственно), чем в сернистых (0,10...0,15 и 0,018...0,036 мас. %). Для второго типа нефтей характерно более высокое относительное содержание АО (18,0...24,3 против 16,5...20,0). Вниз по разрезу юрских отложений для нефтей обоих типов наблюдается тенденция снижения средних концентраций общего и основного азота. Среднее содержание $N_{общ.}$ и $N_{осн.}$ в малосернистых и сернистых нефтях из палеозойских отложений выше (0,10...0,12 и 0,018...0,022 мас. % соответственно), чем в однотипных нефтях нижней юры (0,09...0,10 и 0,015...0,018 мас. %).

Количество низкомолекулярных АС, экстрагируемых из исследованных образцов, изменяется в широких пределах (0,039...0,512 мас. %). В их составе выделяется в среднем от 7,9 до 22,1 отн. % сильных оснований нефтей (K), табл. 3. Доля наиболее низкомолекулярных ароматичных соединений K_1 составляет 1,8...4,0 отн. %; на долю сильных оснований K_2 приходится от 2,7 до 7,8 отн. %. Количество оснований с экранированным атомом азота в молекуле K_0 колеблется от 3,4 до 11,1 отн. %.

Сравнительный анализ показывает, что малосернистые нефти характеризуются большим количеством всех типов низкомолекуляных сильных оснований. Так, общая степень выделения низкомолекулярных АО из малосернистых нефтей колеблется в пределах 14,1...22,1; из сернистых – в пределах 7,9...18,4 отн. %. Суммарная доля оснований K_1 и K_2 и сильных оснований в K_0 в малосернистых нефтях составляет 5,7...11,7 и 8,4...11,1 отн. % соот-

ветственно. В сернистых нефтях относительное содержание суммы K_1 и K_2 изменяется от 4,5 до 10,1; содержание сильных оснований в K_0 – от 3,4 до 9,5 отн. %. Вниз по разрезу юрского комплекса в нефтях, независимо от их типа, содержание низкомолекулярных АО снижается. В палеозойских нефтях содержание таких соединений выше, чем в однотипных образцах нижней юры.

Таблица 1. *Характеристика исследованных нефтей*

Месторождение, № скв.	Интервал отбора, м	Содержание, мас.%		
		$S_{общ.}$*	$N_{общ.}$	$N_{осн.}$
Верхняя юра				
Никольское, Р-1	2380...2400	0,20	0,12	0,025
Лугинецкое, 188	2389...2392	0,41	0,10	0,020
Рыбальное, 406	2420...2425	0,23	0,13	0,029
Лонтыньяхское, 63	2476...2483	0,64	0,14	0,034
Катыльгинское, 105	2482...2487	0,59	0,16	0,040
Останинское, 418	2484...2488	0,28	0,13	0,028
Западно-Останинское, 447	2488...2534	0,33	0,11	0,019
Западно-Катыльгинское, 106	2512...2590	1,41	0,15	0,038
Линейное, 5	2517...2531	0,20	0,09	0,011
Тунгольское, Р-1	2603...2610	0,22	0,10	0,017
Ван-Еганское, Р-113	2610...2612	0,31	0,09	0,025
Нижне-Табаганское, 8	2617...2638	0,09	следы	0,004
Моисеевское, 6	2641...2650	0,60	0,16	0,042
Чворовое, 1	2765...2772	0,51	0,15	0,041
Карайское, 3	2784...2790	1,17	0,16	0,040
Налимье, 1	2875...2887	0,50	0,16	0,039
Средняя юра				
Новоютымское, 41	2681...2695	1,56	0,14	0,032
Нижне-Табаганское, 18	2712...2727	1,31	0,14	0,030
Герасимовское, 1	2737...2748	0,88	0,10	0,024
Герасимовское, 10	2742...2750	0,88	0,10	0,023
Кулгинское, 141	2744...2746	0,60	0,07	0,018
Западно-Останинское, 444	2764...2774	0,34	0,09	0,014
Герасимовское, 12	2770...2780	0,85	0,10	0,023
Западно-Останинское, 444	2800...2814	0,41	0,10	0,018
Широтное, 53	2908...2920	0,30	0,10	0,016
Пихтовое, 200	2906...2927	0,82	0,15	0,034
Нижняя юра				
Герасимовское, 10	2828...2857	0,69	0,09	0,016
Западно-Останинское, 444	2834...2860	0,81	0,10	0,019
Толпаровское, 1	3028...3034	0,16	0,05	0,009
Широтное, 53	3033...3052	0,36	0,12	0,020
Приколтогорское, 2	3280...3292	0,13	0,06	0,011
Палеозой				
Останинское, 418	2802...2813	0,10	0,08	0,015
Герасимовское, 12	2847...2860	0,75	0,15	0,030
Арчинское, 42	3033...3042	0,49	0,12	0,023
Широтное, 51	3065...3076	0,67	0,12	0,025
Нижне-Табаганское, 4	3080...3090	0,16	0,07	0,019
Калиновое, 10	3120...3137	0,62	0,09	0,012
Урманское, 4	3235...3240	0,34	0,12	0,023

** данные получены в лаборатории гетероорганических соединений нефтей ИХН СО РАН*

По данным масс-спектрометрического анализа низкомолекулярные сильные основания малосернистых и сернистых нефтей юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири представлены одинаковыми наборами азот- ($C_nH_{2n-z}N$) и азотсеросодержащих ($C_nH_{2n-z}NS$) соединений с преобладанием азааренов (в среднем 61,0...69,3 отн. %), табл. 4. В составе азааренов всех нефтей присутствуют алкил- и нафтенопроизводные пиридина, хинолина, бензо-, дибензохинолина, азапирена и высших аналогов бензола. Среди азотсеросодержащих оснований установлены алкил- и нафтенопроизводные тиазола, тиофено-, бензотиофено-, дибензотиофенохинолина и высших бензологов. Максимум в распределении азааренов приходится на хинолины (14,1...18,2) и бензохинолины (13,5...19,8 отн. %). Среди оснований гибридной структуры преобладают тиофено- (8,1...12,2) и бензотиофенохинолины (9,4...13,9 отн. %). Следует отметить, что в сернистых нефтях доля тиофенохинолинов несколько выше (8,9...12,2), чем в малосернистых (8,1...9,9 отн. %).

Таблица 2. *Содержание азота в малосернистых и сернистых нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири*

Тип нефти	Содержание, мас. %		$N_{общ.}/N_{осн.}$·100 %
	$N_{общ.}$	$N_{осн.}$	
Верхняя юра			
I (9)*	0,10	0,020	20,0
II (8)	0,15	0,036	24,3
Средняя юра			
I (3)	0,10	0,016	16,5
II (7)	0,11	0,026	23,3
Нижняя юра			
I (3)	0,08	0,013	16,3
II (2)	0,10	0,018	18,0
Палеозой			
I (4)	0,10	0,018	18,0
II (3)	0,12	0,022	18,6

** здесь и далее в скобках указано число образцов, по которым проведено усреднение*

Таблица 3. *Распределение низкомолекулярных сильных оснований в малосернистых и сернистых нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири*

Тип нефти	Содержание $N_{осн.}$, отн. %			
	K	K_1	K_2	K_0
Верхняя юра				
I (9)	22,1	3,9	7,8	10,4
II (7)	18,3	3,2	6,9	8,2
Средняя юра				
I (3)	20,1	4,0	5,0	11,1
II (7)	7,9	1,8	2,7	3,4
Нижняя юра				
I (2)	14,1	2,1	3,6	8,4
II (2)	13,0	2,7	3,4	6,9
Палеозой				
I (4)	19,8	3,5	6,5	9,8
II (3)	18,4	2,7	6,3	9,5

С увеличением возраста вмещающих отложений в составе низкомолекулярных АО нефтей обоих типов возрастает относительное содержание азааренов. Так, в нефтях верхней юры количество таких оснований составляет в среднем 65,5 и 61,0, а в нефтях палеозоя – 69,3 и 68,0 отн. % для малосер-

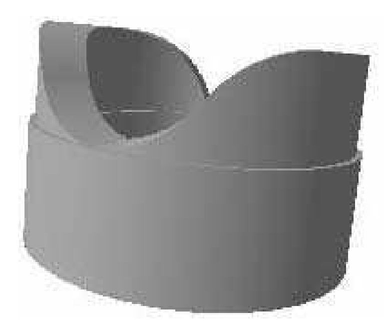


Рис. 2. Кулачковый механизм

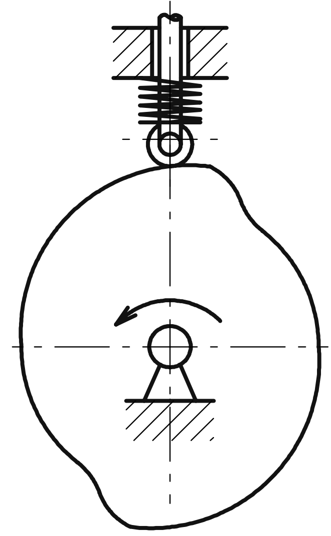


Рис. 3. Кинематическая схема задающего механизма

Пользуясь методикой [2], принимаем закон движения косинусоидальным, для которого справедливы следующие зависимости:

– перемещение выходного звена на фазе подъема, м:

$$S_n = \frac{h}{2}\left(1 - \cos\frac{\pi}{\varphi_n}\varphi_i\right),$$

где h – максимальный ход толкателя, м; φ_n – фазовый угол подъема кулачка (φ_n=30°); φ_i – угол в пределах φ_n;

– скорость выходного звена на фазе подъема, м/с:

$$V_n = \frac{\pi h}{2\varphi_n}\sin\frac{\pi}{\varphi_n}\varphi_i;$$

– ускорение выходного звена на фазе подъема, м/с^2:

$$a_n = \frac{\pi^2 h}{2\varphi_n^2}\cos\frac{\pi}{\varphi_n}\varphi_i.$$

Для угла опускания соответственно заменим φ_n на φ_o и получим:

$$S_o = \frac{h}{2}\left(1 - \cos\frac{\pi}{\varphi_o}\varphi_i\right),\quad V_o = \frac{\pi h}{2\varphi_o}\sin\frac{\pi}{\varphi_o}\varphi_i,$$

$$a_o = \frac{\pi^2 h}{2\varphi_o^2}\cos\frac{\pi}{\varphi_o}\varphi_i. \quad (1)$$

Как видно из (1), перемещение, скорость и ускорение зависят от фазовых углов подъема и опускания или, другими словами, от времени паузы t_n и времени импульса t_u подачи сварочной проволоки.

Поскольку угловая скорость вращения кулачка постоянна ($\omega=\varphi/t$), то справедливо соотношение:

$$\frac{t_n}{t_o} = \frac{\varphi_n}{\varphi_o}. \quad (2)$$

Это соотношение определяет стабильность процесса импульсной подачи.

Для реализации соотношения (1) должны выполняться следующие условия.

1) Исходя из равенства скоростей подачи и плавления, для стабилизации горения дуги время паузы должно быть равно:

$$t_n = \frac{\lambda}{V_{пл}}, \quad (3)$$

где λ – шаг подачи, м; $V_{пл}$ – скорость плавления электродной проволоки, которую можно определить следующим образом. Из [3] известно, что теплота плавления металла, Дж:

$$Q_{пл.} = qm, \quad (4)$$

где q – удельная теплота плавления, Дж·кг$^{-1}$; m – масса расплавленного металла, кг.

Известно, что закон Джоуля-Ленца с учетом тепла, используемого для плавления электродной проволоки [4] дает:

$$Q_{пл.} = kIUt, \quad (5)$$

где k – эмпирический коэффициент (для расчетов принят за 0,25); I – сварочный ток, А; U – напряжение, В; t – время прохождения тока, с.

Из (4) и (5) получаем формулу для определения скорости плавления электродной проволоки:

$$V_{пл.} = k\frac{IU}{\pi d^2\gamma q}, \quad (6)$$

где γ – плотность металла, кг/м^3; d – диаметр электродной проволоки, м.

Выражение (6) показывает функциональную зависимость скорости плавления тока от мощности сварочной дуги $V_{пл.}=f(I\cdot U)$. В данном случае не учитывается подогрев вылета электрода проходящим током. Известно [4], что подогрев вылета электрода джоулевым теплом выражается:

$$dQ_в = I^2\rho\frac{l}{S}dt, \quad (7)$$

где c – удельное сопротивление металла, Ом·м; l – длина вылета, м; S – площадь сечения электрода, м^2.

Учитывая, что в установившемся процессе параметры режима сварки (длина и температура вылета электрода) во времени практически не меняются, из (7) с учетом (4) получим:

$$V_{пл.} = 16\frac{I^2\rho l}{\pi^2 d^4 q\gamma}. \quad (8)$$

вает соединение, то это приведет к дополнительному сжатию соединения. Значения продольных усилий в волне обычно лежат в диапазоне $(1...3)\cdot 10^5$ Н, что значительно превышает нагрузки, вызванные действием крутящего момента. Тогда витки резьбы штанг и соединительного элемента практически не будут взаимодействовать и, следовательно, соединительный элемент не будет оказывать заметного влияния на распространение волн через соединение. Основной вклад в трансформацию волн в данном случае будет осуществлять стык штанг.

Обратимся теперь к прохождению через соединение волн растяжения. При своем распространении волна растяжения также полностью захватывает соединение. Однако при растяжении витки резьбы штанг упираются в витки соединительного элемента и вызывают его дополнительное растяжение. В этом случае не происходит нарушения контакта витков резьбы и, следовательно, соединение можно рассматривать, как участок конечной длины независимо от того есть ли зазоры в резьбе или нет.

Выводы

– При прохождении волны сжатия через соединение с зазорами в резьбе основное влияние на трансформацию волны оказывает стык штанг.
– В остальных случаях соединение можно считать препятствием в виде участка конечной длины с измененной площадью поперечного сечения (увеличение или уменьшение площади).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимов О.Д., Дворников Л.Т. Бурильные машины. – М.: Машиностроение, 1976. – 295 с.
2. Иванов К.И., Латышев В.А., Андреев В.Д. Техника бурения при разработке месторождений полезных ископаемых. – М.: Недра, 1987. – 272 с.